

1/5/3

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

001800846

WPI Acc No: 1977-21815Y/197713

Unsatd. polyester binders contg. polycyclic norbornane cpds. - curable by  
irradiation; for solvent-free printing inks

Patent Assignee: HOECHST AG (FARH ); STOLLACK AG (STOL-N)

Number of Countries: 010 Number of Patents: 012

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
BE 846356	A	19770317				197713 B
NL 7610299	A	19770322				197714
DE 2541641	A	19770421				197717
JP 52038597	A	19770325				197718
FR 2324669	A	19770520				197725
AT 7606862	A	19791015				197944
GB 1559319	A	19800116				198003
DE 2541641	B	19810219				198109
US 4307002	A	19811222				198202
CH 631476	A	19820813				198237
JP 84021910	B	19840523				198424
IT 1070724	B	19850402				198535

Priority Applications (No Type Date): DE 2541641 A 19750918; DE 2638857 A  
19760828

Abstract (Basic): BE 846356 A

A binder is based on an unsatd. polyester obtained by reacting (A)  
a dicarboxylic acid contg. only one alpha, beta-olefinic unsaturation,  
or a polycarboxylic acid not contg. a polymerisable multiple aliphatic  
bond, or their mixt., with (B)  $\geq 1$  polyfunctional alcohol and (C)  $\geq 1$   
condensable acrylic cpd.

It is prep'd. by reacting (A) and (B) in a first stage with  $\geq 1$   
additional polycyclic cpd. (D) based on a norbornane ring with  $\geq 1$   
functional gp. of carboxyl, OH or NH<sub>2</sub>, and reacting this prod., in a  
second stage, with (C).

Used in solvent-free printing inks where the pigment concn. is

5-40%, pref. 8-20%, w.r.t. the final prod.

Title Terms: UNSATURATED; POLYESTER; BIND; CONTAIN; NORBORNANE; COMPOUND;  
CURE; IRRADIATE; SOLVENT; FREE; PRINT; INK

Derwent Class: A23; A82; G02

International Patent Class (Additional): C08F-283/02; C08F-299/04;  
C08G-063/52; C08L-067/06; C09D-003/68; C09D-011/10

File Segment: CPI

NE.

ROYAUME DE BELGIQUE



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

# BREVET D'INVENTION

N° 846.356

Classif. internat.: C 08 G / C 09 D

Mis en lecture le: 17-3-1977

Le Ministre des Affaires Économiques,

**BEST AVAILABLE COPY**

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;*

*Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;*

*Vu le procès-verbal dressé le 17 septembre 1976 à 15 h. 45*

*au Service de la Propriété industrielle;*

## ARRÊTE :

Article 1. — Il est délivré à la Sté dite: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
6230 Frankfurt/Main 80 (Allemagne),

repr. par l'Office Kirkpatrick-C.T. Plucker à Bruxelles,

T. 40.0

*un brevet d'invention pour: Liants durcissables par rayonnement et procédé pour leur fabrication,*

qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet déposée en Allemagne (République Fédérale) le 18 septembre 1975, n° P 25 41 641.5.

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 17 mars 1977

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE:

Le Directeur

  
A. SCHURMANS

846356

MÉMOIRE DESCRIPTIF

DÉPOSÉ A L'APPUI D'UNE DEMANDE

DE

BREVET D'INVENTION

FORMÉE PAR

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

p o u r

Liants durcissables par rayonnement et procédé pour leur fabricati

-----

Demande de brevet déposée en Allemagne Fédérale n° P 25 41 641.5  
du 18 septembre 1975 en sa faveur.

-----

GB.3F

P 25 41 641.5

7

346386

L'invention se rapporte à des liants durcissables par rayonnement dans des compositions, qui peuvent être utilisées particulier comme encres d'impression sans solvant. Ces compositions sont constituées en général d'un liant, qui contient le plus souvent des liaisons carbone-carbone doubles éthyléniques d'un diluant réactif copolymérisable avec le liant, d'au moins un sensibilisateur, et éventuellement d'un pigment pour encre d'impression.

Pour une telle composition, on espère avoir un séchage rapide, c'est-à-dire une réticulation sous l'action d'un rayonnement énergétique, de préférence des rayons U-V, dans le cas d'encres d'impression pour la fabrication d'un film dur à bonne adhésivité, et cependant flexible, ayant une brillance élevée, une bonne capacité d'imprégnation du pigment, et de ce fait une capacité de coloration élevée. De plus, les encres doivent être utilisées facilement dans des machines d'impression en particulier dans des machines "offset", et doivent présenter une stabilité au stockage suffisante.

On connaît l'emploi de résines éthyléniquement insaturation durcissables par rayonnement dans des matières pour revêtement, des adhésifs ou des encres d'impression. On sait également, que ces matériaux polymérisent sous l'action de rayonnements énergétiques, en particulier quand ils sont employés avec des photosensibilisateurs. Mais les produits habituels du commerce sont fréquemment critiquables en ce qui concerne la capacité d'imprégnation du pigment et la stabilité au stockage, parce qu'ils imprègnent trop peu les pigments, ou qu'ils épaissent avec le temps pendant le stockage. En outre, on éprouve en partie de grandes difficultés pendant l'impression pour des encres ainsi fabriquées. Par exemple, des résines époxydes acryliques ont tendance à provoquer un "arrachage", c'est-à-dire que l'encre d'impression colle aux rouleaux, ou que les rouleaux collent au papier, ce qui peut conduire dans certaines circonstances à l'arrachement du papier.

Des résines durcissables en mélange avec des composés acrylamides ont souvent l'inconvénient de posséder une viscosité trop élevée. C'est pourquoi on doit les utiliser avec un diluant très actif, sinon la vitesse de séchage est mauvaise. On observe fréquemment aussi des phénomènes de cristallisation et une séparation de phase des encres d'impression, ce qui rend difficile

846356

ou impossible la mise en oeuvre.

En outre, on connaît aussi des compositions à base de polyesters acryliques, qui ont été obtenues par réaction d'alcools polyfonctionnels avec des acides dicarboxyliques et 5 par réaction supplémentaire avec l'acide acrylique ou méthacrylique. Ces systèmes se travaillent en général mieux, et possèdent une brillance élevée, présentent cependant des inconvénients, comme des temps de séchage trop longs, et par conséquent ils ne satisfont pas aux exigences de la pratique moderne.

10 Les composés employés dans les systèmes polyesters durcissables par rayonnement décrits jusqu'à présent, ont en général au moins une double liaison carbone-carbone facilement polymérisable, c'est-à-dire des liaisons insaturées  $\alpha, \beta$  oléfiniques. Cependant, on connaît aussi des compositions de résine 15 polyester insaturé, dans lesquelles la double liaison est située dans un noyau isocyclique. De telles résines présentent un squelette linéaire et ont des groupes bicyclo-(2.2.1)-heptényl-2 insaturés, substitués ou non substitués, soit dans la chaîne polymère, soit dans la chaîne latérale. Cependant, il se trouve 20 que de tels systèmes sont aussi insuffisants vis-à-vis du séchage, lors d'un durcissement par rayonnement.

De plus, on connaît des polyesters insaturés, qui sont durcissables par polymérisation par radicaux libres, et qui sont obtenus à partir d'alcools polyfonctionnels et d'acides poly- 25 carboxyliques insaturés  $\alpha, \beta$ -éthyléniques, et aussi en même temps une partie de ces acides insaturés peut être remplacée par des acides polycarboxyliques aliphatiques insaturés et/ou aromatiques, et qui possèdent en outre des composés dialcoylés, di- ou tricycliques, dans lesquels se trouve un groupe endo-méthylényle. 30 Il s'agit, par exemple, d'acides dicyclodicarboxyliques ou diméthyloldicyclopentadiéniques, qui possèdent également un groupe endo-méthylényle, par exemple l'acide hexachloroendométhylényle-tétrahydrophthalique. De même, on connaît des polyesters insaturés, dans lesquels ce ne sont pas des composants acides, mais les 35 composants diols qui sont remplacés en partie par des diols di- ou tricycliques. Il s'agit du diméthylolbicyclo-(2.2.1)-heptane et du diméthyloltricyclo-(5.2.1.0<sup>2.6</sup>)-décane. La présence de ces composés contenant ces groupes di- ou tricycliques endo-méthylényles dans le polyester insaturé entraîne une élévation de la vitesse de 40 durcissement et de ce fait une diminution du temps pour obtenir

un état non-collant.

A la place des constituants insaturés di-  
tricycliques, on peut introduire aussi des polyesters qui ont été  
obtenus à partir d'un dérivé dicyclopentadiènique saturé, par  
5 exemple le 3(4),8(9)-dihydroxyméthyltricyclo-(5.2.1.0.<sup>2.6</sup>)-décan  
avec des acides dicarboxyliques insaturés. Cependant, ces poly-  
esters qui peuvent aussi être employés comme copolymérisats de  
styrene dans des laques sans solvant, qui sèchent rapidement, de  
dureté particulière, ne conviennent pas pour le durcissement par  
10 rayonnement U.V.

On a aussi décrit des résines durcissables par action  
de rayons énergétiques, qui sont constituées d'un mélange A) d'un  
polyester insaturé, B) d'un dérivé d'acide norbornènecarboxylique  
et C) éventuellement d'un monomère vinylique copolymérisable. Le  
15 constituant B) peut aussi être estérifié avec

d'un groupe tricyclo-(5.2.1.0.<sup>2.6</sup>)-déc-3-ényle.

Ce mélange polymérise pendant le processus de durcissement, alors  
que le monomère copolymérisable est incorporé dans la résine.

Bien qu'on emploie des produits à base des systèmes  
20 cités dans la pratique, des recherches sont toujours entreprises  
pour augmenter les propriétés et satisfaire à des exigences élevées  
ainsi on souhaite améliorer la façonnabilité et la stabilité au  
stockage des encre d'impression contenant des pigments, et en  
outre augmenter la brillance de l'impression.

25 On a maintenant découvert, qu'on peut améliorer les  
propriétés d'un système durcissable par rayonnement U.V., quand  
on emploie un liant à base d'un polyester insaturé, qui est  
obtenu par réaction de :

A) au moins un acide dicarboxylique ne contenant qu'une seule  
30 insaturation  $\alpha, \beta$ -oléfinique et/ou un acide polycarboxylique qui  
ne contient pas de liaison multiple aliphatique polymérisable, avec

B) au moins un alcool polyfonctionnel et avec

C) au moins un composé acrylique condensable et avec D) un  
composé supplémentaire étant au moins un composé polycyclique  
35 contenant un système à base d'un cycle norbornane lié à au moins  
un groupe fonctionnel choisi dans la série des groupes hydroxyle  
et amino.

On peut fabriquer de tels polyesters, par exemple par  
réaction d'alcools polyfonctionnels avec au moins un acide  
40 dicarboxylique saturé ou insaturé  $\alpha, \beta$ -oléfinique, ou de son

000006

dérivé fonctionnel, ou un des acides polycarboxyliques cités plus haut, ou de leurs mélanges. Les composés polycycliques contiennent au moins un groupe carboxyle, hydroxyle ou amino, et cependant seulement une seule sorte de groupes fonctionnels, 5 et on ajoute les composés employés pour la préparation du polyester, en fonction de leurs groupes réactifs. La résine de polyester peut contenir des groupe hydroxyle ou carboxyle en excès, comme groupes réactifs. Une telle résine polyester contenant des groupes hydroxyle ou carboxyle, peut éventuellement être 10 mise à réagir dans une deuxième étape, avec au moins un composé acrylique, ce qui peut entraîner une estérification, une trans-estérification ou une éthérification des groupes réactifs en excès.

Des acides convenables, qui ne contiennent pas de 15 liaison multiple aliphatique, sont par exemple des acides polycarboxyliques saturés aliphatiques ou cycloaliphatiques ayant de 4 à 13 atomes de carbone, par exemple l'acide succinique, l'acide diméthyl-succinique, l'acide adipique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide brassylique, l'acide hexahydrophthalique ou des 20 acides polycarboxyliques aromatiques ayant 8 ou 9 atomes de carbone, tels que les différents isomères de l'acide phtalique, et l'acide triméllitique. Des acides dicarboxyliques insaturés convenables sont, par exemple, des acides insaturés aliphatiques ayant 4 ou 5 atomes de carbone, tels que l'acide maléique, 25 l'acide fumrique, l'acide itaconique, l'acide mésaconique, l'acide citraconique et l'acide chloromaléique. Les polyesters employés pour la fabrication des liants selon l'invention, peuvent aussi être modifiés par introduction de benzophénones, qui sont substituées par au moins un groupe carboxyle, et agissent alors 30 comme sensibilisateurs internes, ainsi que par introduction d'huiles grasses et/ou d'acides gras insaturés, et ceux qui sont préférés, sont ceux qui possèdent un système diénique conjugué, par exemple l'acide 9,11-ricinoléique et/ou l'acide 10,12-linoléique. En outre, on peut faire une modification avec des 35 acides gras saturés, qui agissent comme plastifiants internes. De manière adéquate, la quantité des constituants de modification, ne doit pas atteindre plus de 30%, de préférence jusqu'à 20% et en particulier jusqu'à 10%, par rapport au poids total des composants acides A).

# CHAPITRE 5

Les alcools polyfonctionnels utilisés pour la fabrication du polyester, sont par exemple, des alcools di- à tétra-fonctionnels, comme l'éthanediol, les différents propane-, butane-, pentane-, hexane-diols ou d'autres alcools polyfonctionnels avec des chaînes saturées ou oléfiniques insaturées ayant jusqu'à 15 atomes de carbone, comme le diméthylolcyclohexane, le bis-(4-hydroxycyclohexyl)-méthane ou -propane, le  $\Delta$ -2,3-butènediol-1,4, et en outre la glycérine, le triméthyloléthane ou le triméthylolpropane, le pentaérythritol ou des alcools polyfonctionnels semblables ou des mélanges de plusieurs alcools polyfonctionnels. Les composés préférés sont ceux qui possèdent des groupes hydroxyles primaires, en particulier le triméthylolpropane et l'éthanediol.

On emploie comme composés acryliques conaensables, avec lesquels on fait réagir la résine polyester dans une deuxième étape, des composés tels que ceux qui peuvent réagir avec les groupes fonctionnels de la résine polyester, de préférence l'acide acrylique ou méthacrylique, ou leurs dérivés fonctionnels comme les anhydrides, les chlorures d'acide etc., et en plus les acrylates ou méthacrylates d'hydroxyalkyle ayant jusqu'à 3 atomes de carbone dans le radical alkyle, comme l'acrylate de  $\beta$ -hydroxyéthyle ou de  $\beta$ - ou  $\gamma$ -hydroxypropyle, ou les dérivés d'acide méthacrylique correspondants et les N-alkylolacrylamides (inclusivement les méthacrylamides) ayant jusqu'à 4 atomes de carbone, comme le N-méthylolacrylamide. Mais on peut aussi effectuer la mono-condensation du composé acrylique par trans-estérification du polyester contenant des groupes hydroxyles, avec des esters convenables des acides acryliques ou méthacryliques, par exemple avec des esters alkyles ou hydroxyalkyles. Cela signifie, que dans ce cas les groupes alcools sont éliminés. Naturellement, on préfère moins cette façon de travailler. La quantité de ces composés insaturés s'élève en général de 10 à 50% en poids, de préférence plus de 20% en poids, par rapport à la résine de polyester obtenue dans la deuxième étape.

Comme composés polycycliques qui sont condensés pour la préparation du polyester, les composés convenables sont des composés endocycliques substitués par des groupes carboxyle, hydroxyle ou amino, comme l'acide tricyclo-(5.2.1.0<sup>2,6</sup>)déca-3(4)-oïque (formule I de la page 14), l'acide tricyclo-(5.2.1.0<sup>2,6</sup>)déca-3(4), 8(9)-dicarboxylique (formule II, de la page 14),

l'acide tricyclo-(5.2.1.0<sup>2,6</sup>)-déca-2-oïque (formule III de la page 14),  
 l'éther 8,8'-di-[tricyclo-(5.2.1.0<sup>2,6</sup>)-décyl-4,4'-dicarboxyl] (formule IV de  
 la page 14), le 8-hydroxy-4(5)-hydroxyméthyl-tricyclo-(5.2.1.0<sup>2,6</sup>)-décane  
 (formule V de la page 14), le 8(9)-hydroxytricyclo-(5.2.1.0<sup>2,6</sup>)-décane  
 5 (formule VI de la page 14), le 8(9),3,4-trihydroxytricyclo-(5.2.1.0<sup>2,6</sup>)-  
 décane (formule VII de la page 14), le 3,4-dihydroxytricyclo-(5.2.1.0<sup>2,6</sup>)-  
 décane (formule VIII de la page 14), le 3(4)-hydroxyméthyl-tricyclo-  
 10 5.2.1.0<sup>2,6</sup>-décane (formule IX de la page 14), le 3(4),8(9)-dihydroxyméthyl-  
 tricyclo-(5.2.1.0<sup>2,6</sup>)-décane (formule X de la page 14), le 3(4)-aminométhyl-  
 15 tricyclo-(5.2.1.0<sup>2,6</sup>)-décane (formule XI de la page 14), le 3(4),8(9)-  
 diaminométhyl-tricyclo-(5.2.1.0<sup>2,6</sup>)-décane (formule XII de la page 14).

Mais des composés polycycliques norbornanes qui conviennent aussi pour la fabrication du polyester du liant selon l'invention, sont ceux dans lesquels se trouve une double liaison carbone-carbone dans un cycle en C<sub>5</sub> condensé comme le 8(9)-hydroxy-tricyclo-(5.2.1.0<sup>2,6</sup>)-déc-3-ène (formule XIII de la page 14) et le 5-hydroxy-tricyclo-(5.2.1.0<sup>2,6</sup>)-déc-3-ène (formule XIV de la page 14).

En général le composés polycycliques sont obtenue en mixtures isomeric par leur préparation technique et sont appliquée à cette forme pour 20 préparer les polyesters selon l'invention.

La teneur en composés polycycliques s'élève au moins à 0,5%, de préférence de 3 à 30% en poids, par rapport à la résine de polyester obtenue dans la deuxième étape.

Les polyesters contenant des groupes hydroxyle ont avant la réaction 25 avec les composés acryliques des indices d'hydroxyle convenables (définis selon la norme DIN 53240) entre 100 et 1000, de préférence entre 200 et 800, et encore mieux entre 400 et 600, et le polyester contenant des groupes carboxyle ont des indices d'acide (définis selon la norme DIN 53402) entre 100 et 800, de préférence entre 200 et 600. Dans la pratique, des résines 30 polyesters qui conviennent le mieux, sont celles dans lesquelles les groupes réactifs de la résine de base ne sont pas mis complètement en réaction avec des composés acryliques, mais au moins 2%, et de préférence 10 à 35% des groupes réactifs ne sont pas mis en réaction. La résine est alors obtenue plus facilement, car elle n'a pas tendance à réticuler si rapidement et ainsi 35 n'a pas tendance à être sous forme d'un gel prématûre indésirable; de plus la capacité d'imprégnation du pigment est amélioré.

846356

Les viscosités des résines de polyester finales sont en général comprises entre 100 et 800 Po (à 20°C dans un roto-viscosimètre); cependant on peut obtenir aussi des polyesters ayant des viscosités plus élevées, par exemple des polyesters de viscosités jusqu'à 1500 Po. Mais une viscosité faible est en général particulièrement avantageuse pour la mise en œuvre postérieure du polyester.

La fabrication de la résine de polyester se fait convenablement selon la technique de mise en œuvre habituelle pour les résines de polycondensation, par exemple, par condensation à l'état fondu, par estérification avec distillation azéotropique de l'eau formée par la réaction, ou par trans-estérification. Il est recommandé, à la fin de l'estérification, qui est faite en général entre 160 et 250°C, de travailler au moins pendant un temps court sous une pression abaissée, pour distiller l'eau, et les produits de réaction à faible poids moléculaire, et pas les produits de départ volatils mis à réagir. Finalement on ajoute cette résine à au moins un composé acrylique et on fait une estérification ou une éthérification supplémentaire éventuellement partielle avec les groupes hydroxyle ou carboxyle encore libres.

Pendant la première étape, en général on n'introduit pas de catalyseur de polycondensation, mais cela est préférable dans la deuxième étape de travailler en présence de catalyseurs comme l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide benzènesulfonique, l'acide p-toluenesulfonique, l'acide méthylsulfonique etc. Les catalyseurs sont ajoutés dans des quantités de 0,1 à 5%, de préférence 0,5 à 2% en poids; par rapport à la quantité totale des constituants réactionnels, et conviennent aussi bien pour l'estérification que pour l'éthérification.

Dans les deux étapes du procédé, il est en outre avantageux, d'ajouter des produits d'entraînement comme le cyclohexane, le benzène, le toluène, le xylène, des fractions d'essence ayant des domaines d'ébullition semblables, par exemple le n-hexane, de plus le trichloréthylène, l'isopropyléther, et autres. Les températures de réaction préférées sont situées entre 70 et 120°C, et dépendent de la sorte de la quantité des produits d'entraînement ajoutés. De plus, il est recommandé de travailler sous pression réduite. Le déroulement de la réaction

846356

peut être suivi par la détermination de la quantité d'eau synthétisée, et on peut considérer que la réaction est terminée, quand plus de 95% de la quantité d'eau théorique est séparée.

Pour inhiber une polymérisation, pendant la réaction de la deuxième étape, par les composés insaturés présents, on ajoute en général un inhibiteur de polymérisation, convenablement dans des quantités de 0,1 à 5% de préférence 0,5 à 2% en poids par rapport à la quantité totale des composés réactionnels. On peut employer comme inhibiteurs, par exemple, l'hydroquinone, la p-benzoquinone, des phénols alkylés comme le p-tertio-butyl-phénol, et le p-tertio-10 butyl-pyrocatéchol, le 2,6-di-tertio-butyl-crésol, et de plus la diphenylamine, le thiosémicarbazide, le sulfure, la phénol-thiazine et le p-méthyl-oxyphénol.

Après la réaction, on distille le desséchant azéotrope sous pression abaissée, de préférence dans un évaporateur à couche mince ou à rotation.

Les liants selon l'invention sont ajoutés par exemple à des 15 diluants réactifs, des sensibilisateurs et des pigments convenables pour donner une composition de liant, employée comme encre d'impression, qui présente à côté d'une bonne stabilité au stockage, une vitesse de durcissement élevée par le rayonnement par lumière U.V. On obtient des vitesses de séchage par exemple de plus de 400 m/mn, ce qui fournit des impressions 20 préparées ayant une brillance et une intensité de couleur élevées. Mais un tel mélange convient aussi sous forme non pigmentée pour la fabrication des couleurs, de revêtements, d'adhésifs durcissables par rayonnement. Le liant peut trouver un emploi aussi lorsque enduit quand on ajoute des charges.

Bien que la lumière U.V. soit suffisant pour obtenir des vitesses 25 de séchage élevée, il y a naturellement possible d'effectuer le radiastion avec une rayonnement ayant une énergie plus élevée par exemple radiations ionisantes.

La viscosité nécessaire pour les utilisations possibles des compositions à employer, peut être ajustée par addition d'au moins un 30 diluant actif, dont la proportion peut s'élever jusqu'à 60% en poids par rapport à la composition de liant. Comme diluants introduits, les esters d'acide acrylique et méthacrylique et d'alcools mono- et/ou poly-fonctionnels comme le 2-éthylhexanol, l'éthane- et les différents propane- et butane-diols, le triméthylolpropane, le pentáerythritol ou leurs mélanges, sont 35 avantageux.

Les sensibilisateurs ont pour rôle d'élever la vitesse de durcissement de la composition de liant. On atteint ce but en mélangeant les composés au mélange de liant. Les composés qui

conviennent sont par exemple, la benzoïne, l'ester-, l'éther-, le cétal- de benzoïne, la benzophénone ou la cétone de Michler (seule/ou en combinaison), des composés aromatiques chlorés et des cétones, des dérivés anthraquinoniques, et on préfère des

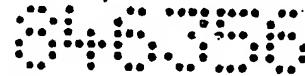
5 combinaisons de benzophénone et de cétone de Michler, par exemple dans un rapport de 1:1. Les quantités de sensibilisateurs sont en général de 2 à 20%, de préférence de 3 à 10% en poids par rapport à la composition de liant. L'addition des sensibilisateurs peut être totalement ou en partie inutile, si on a déjà ajouté

10 lesdits sensibilisateurs internes pour la préparation du polyester de départ. Comme on l'a déjà mentionné, les benzophénones substituées par des groupes carboxyliques conviennent pour cette addition chimique.

Pour la préparation d'encre d'impression et de laques pigmentées, la quantité de pigment qui peut intervenir est par exemple de 5 à 40%, de préférence de 8 à 20% en poids par rapport au produit final, par exemple l'encre d'impression ou la laque.

Des composés connus employés habituellement dans l'industrie des colorants et des encre d'impression conviennent comme pigments, tels que des pigments organiques, par exemple des colorants pigmentaires de la série des azoïques, des colorants pigmentaires complexes, des colorants anthraquinoniques et des pigments quinoacridoniques, le noir de fumée, des pigments inorganiques comme le dioxyde de titane, l'oxyde de fer ou le sélénium-sulfure de cadmium. L'addition des pigments peut être faite par n'importe quel appareil usuel dans l'industrie des colorants ou des encre d'impression, par exemple avec un moulin à trois cylindres.

Les liants selon l'invention peuvent être aussi combinés dans la composition de liant pour atteindre des propriétés spéciales définies avec d'autres résines, et celles-ci peuvent être ajoutées au liant contenant d'autres résines en quantités jusqu'à 60% en poids, de préférence 3 à 20% en poids par rapport à l'ensemble. Des résines convenables sont par exemple des résines époxydes acrylées, des polyesters insaturés, des compositions contenant des acrylamides, des résines alkydes, des caoutchoucs contenant des cycles, des résines hydrocarbonées par exemple à base de cyclo- ou dicyclopentadiène, des résines de colophane, des résines d'acrylates et/ou maléinates, ainsi que des résines



phénoliques modifiées par des résines de colophane dans la mesure où il s'agit de types de résins à température finale de fusion élevée, compatibles avec des résines aliphatiques, et des résines phénoliques. A titre d'exemples, les résines de maléinates 5 entraînent une meilleure mise en oeuvre des encres d'impression pour des machines "offset", sans pour cela exercer une influence négative sur le séchage.

La description qui va suivre, en regard des exemples indiqués à titre non limitatif, permettra de bien comprendre 10 comment l'invention peut être mise en pratique.

Dans les exemples suivants les liants décrits sont fabriqués comme suit :

Première étape : On mélange ensemble intimement les acides carboxyliques et les constituants alcooliques avec le composé 15 polycyclique et éventuellement un composé additionnel nouveau, et dans un ballon muni d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un séparateur à eau, on porte le mélange à environ de 160°C à 250°C sous agitation, jusqu'à ce que la quantité théorique d'eau soit séparée.

20 Deuxième étape : La résine de polyester synthétisée pendant la première étape est dissoute dans un déshydratant azéotropique, et on introduit le composé acrylique, l'inhibiteur, et le catalyseur. On chauffe au-dessus de 70°C jusqu'à 120°C, on distille le déshydratant azéotropique - éventuellement sous une pression 25 abaissée - et on le renvoie dans le mélange réactionnel, après séparation de l'eau distillée azéotropiquement. On peut extraire le catalyseur par lavage de manière connue de la solution de résine, puis on distille le solvant de 50 à 70°C sous une pression réduite.

30 Pour la préparation d'une encre d'impression pour l'essai technique sous pression, on mélange une résine dont la viscosité est ajustée à environ 200 Po par le triacrylate de triméthylol-propane, avec 15% en poids de pigment, ainsi qu'avec 8% en poids d'un mélange de benzophénone et de cétone de Michler comme sensibilisateur. L'augmentation de la viscosité provoquée par l'initiation du composé additionnel est compensée par une addition supplémentaire de triacrylate de triméthylolpropane, jusqu'à une viscosité de 400 Po.

35 Pour déterminer la vitesse de séchage de l'encre 40 d'impression particulière, on prépare des encres d'essai sur du

246386

papier blanc ayant un poids moyen de  $1,5 \text{ g/m}^2$ , et on irradie avec un lampe à vapeur de mercure de 80 watts/cm avec des vitesses de passage différentes. Comme vitesse de séchage, on donne le temps d'irradiation qui est nécessaire pour sécher une encre ainsi irradiée, c'est-à-dire pour <sup>1a/</sup>reticuler, qui par application sur le papier blanc et par une pression de  $130 \text{ kp/cm}^2$  n'entraîne pas une apparition de couleur sur le papier blanc (un tel test "de copie" est fait par un appareil de pression pour examens de la société "Dürner, Peigenberg", allemande fédérale). La brillance est contrôlée à l'oeil nu (voir le tableau de la page 15).

Les liants selon l'invention possèdent une stabilité au stockage élevée, c'est-à-dire qu'ils ne présentent pas de formation de gel, pas d'épaisseur et pas de modification de la viscosité après une période de six mois. On distingue aussi de la même manière la stabilité au stockage des compositions préparées avec les liants.

Dans les exemples suivants le terme "parties" signifie "parties en poids".

Exemple 1

On condense 348 parties de triméthylolpropane avec 292 parties d'acide adipique et 36 parties d'un composé de formule I à  $200^\circ\text{C}$  dans des conditions préparatoires citées plus haut, tandis qu'on sépare 75 parties d'eau. On dissout 100 parties de cette résine (indice OH : 350) dans 150 parties de toluène et 36,7 parties d'acide acrylique, on ajoute 0,75 partie de 2,6-di-tertio-butyl-crésol et 1 partie d'acide sulfurique concentré, et on fait la réaction à  $95^\circ\text{C}$  sous une pression diminuée faible. Après la séparation de l'eau, on distille le solvant, et on obtient une résine jaune de viscosité 647 Po (définie à  $20^\circ\text{C}$  dans un rotoviscosimètre de la société "Gebrüder Haake").

Exemple comparatif a)

On répète l'exemple 1, cependant sans ajouter le composé I (indice OH du polyester : 350). On obtient une résine incolore ayant une viscosité de 250 Po.

Exemple comparatif b)

On répète l'exemple 1 en échangeant le composé I par une quantité équimolaire d'acide benzoïque (indice OH du polyester : 340). On obtient une résine claire ayant une viscosité de 470 Po.

846386

Exemple comparatif c)

On répète l'exemple 1 en échangeant le composé I par une quantité équimolaire d'acide acétique (indice OH du polyester 340), et dans la deuxième étape du procédé on ajoute 200 parties de toluène. On obtient une résine incolore ayant une viscosité de 157 Po.

Exemple 2

On condense 450 parties de triméthylolpropane avec 263 parties d'acide adipique et 54 parties du composé I à 200 °C, tandis qu'on sépare 70 parties d'eau. On dissout 100 parties de cette résine (indice OH : 490) dans 150 parties de toluène et 43,8 parties d'acide acrylique et après l'addition de 0,75 partie de 2,6-di-tertio-butyl-crésol et 1 partie d'acide sulfurique concentré, on fait la réaction comme dans l'exemple 1. Après la séparation azéotropique de l'eau, on distille sous pression réduite le solvant et on obtient une résine faiblement jaunâtre ayant une viscosité de 753 Po.

Exemple 3

On condense 450 parties de triméthylolpropane, 263 parties d'acide adipique et 58 parties du composé XII à 200 °C, tandis qu'on sépare 65 parties d'eau. On dissout 100 parties de cette résine (indice OH : 560) dans 150 parties de toluène et 43,8 parties d'acide acrylique et après l'addition de 1 partie de 2,6-di-tertio-butyl-crésol et 1,5 partie d'acide sulfurique concentré, on fait la réaction comme dans l'exemple 1. Après la séparation finale de l'eau, on distille le solvant et on obtient une résine faiblement jaunâtre ayant une viscosité de 725 Po.

Exemple 4

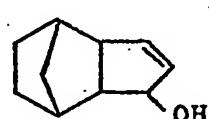
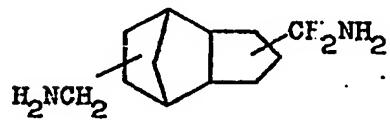
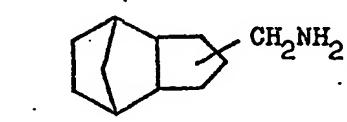
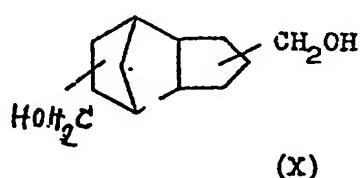
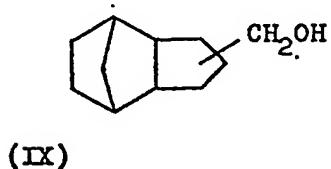
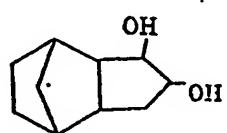
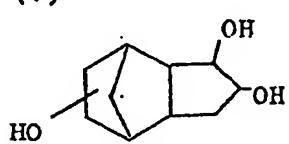
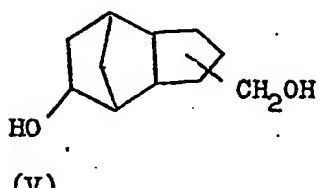
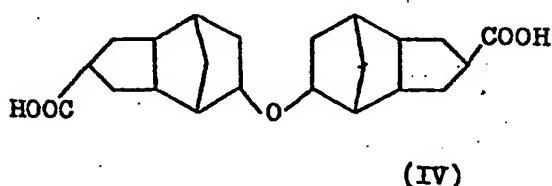
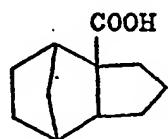
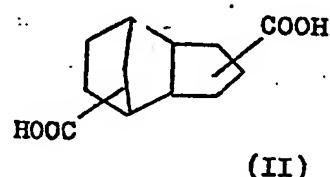
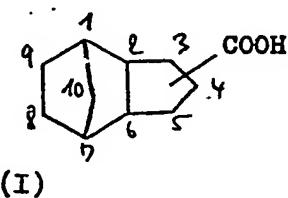
On condense 472 parties d'hexanediol-1,6 avec 876 parties d'acide adipique et 80 parties d'un composé de formule I, à 200 °C, dans des conditions préparatoires citées plus haut, tandis qu'on sépare 132 parties d'eau. On dissout 100 parties de cette résine (indice d'acide : 210) dans 150 parties de toluène et 43,4 parties de 2-hydroxyethylacrylate, on ajoute 0,75 partie de 2,6-di-tertio-butyl-crésol et 1,5 partie d'acide sulfurique concentré, et on fait la réaction à 95 °C, sous une pression abaissée faible. Après la séparation de l'eau, on distille le solvant sous pression abaissée, et on obtient une résine faiblement jaunâtre ayant une viscosité de 720 Po.

846386

Exemple 5

On condense à 200°C, 118 parties d'hexanediol-1,6 avec 124 parties d'éthylèneglycol, 292 parties d'acide adipique et 36 parties d'un composé de formule I, tandis qu'on sépare 5 75 parties d'eau. On dissout 100 parties de cette résine (indice OH : 450) dans 150 parties de toluène, on ajoute 60 parties de N-méthylolacrylamide, 1,5 partie de 2,6-di-tertio-butylcrésol et 2,0 parties d'acide sulfurique concentré et on fait la réaction à 95°C sous une pression abaissée faible. Après la 10 séparation de l'eau, le produit est traité comme dans l'exemple 1 et on obtient une résine faiblement jaunâtre ayant une viscosité de 850 Po.

846356



SÉCHAGE

Exemples	Pigment		Vitesse de séchage environ mm/mn		Brillance
	Nombre selon "Colour Index"				
1	pigment	jaune	126	180	excellente
	"	bleu	15	270	très bonne
exemple comparatif a)	pigment	jaune	126	40	bonne
	"	bleu	15	40	bonne
exemple comparatif b)	pigment	jaune	126	80	satisfaisante
	"	bleu	15	80	moyenne
exemple comparatif c)	pigment	jaune	126	20	{ pas très bonne les impressions noircissent
	"	bleu	15	20	
2	pigment	jaune	126	240	bonne
	"	bleu	15	300	bonne
3	pigment	jaune	126	190	très bonne
		bleu	15	210	bonne

L'exemple 1 montre une composition qui a partiellement une brillance élevée et une bonne vitesse de séchage, alors que les mélanges de l'exemple 2 présentent un bon séchage et une bonne brillance.

Par contre, les résines comparatives séchent beaucoup plus mal et ont en partie aussi des brillances plus mauvaises. Il est indifférent qu'elles n' soient pas modifiées (exemple comparatif a) ou qu'elles soient modifiées par un acide aromatique (exemple b) ou par un acide aliphatique (exemple c). L'exemple 3 présente une brillance élevée et une bonne vitesse de séchage.

POOR QUALITY

846386

REVENDICATIONS

1.- Procédé de préparation d'un liant à base d'un polyester insaturé obtenu par réaction de :

5 A) un composé choisi parmi le groupe d'au moins un acide dicarboxylique ne contenant qu'une seule insaturation  $\alpha, \beta$ -oléfinique, d'un acide polycarboxylique ne contenant pas de liaison multiple aliphatique polymérisable, et d'une combinaison de ceux-ci, avec

10 B) au moins un alcool polyfonctionnel, et avec

10 C) au moins un composé acrylique condensable, caractérisé par le fait qu'on fait réagir ensemble, dans une première étape, les composés A, B, avec au moins un composé additionnel D) polycyclique à base d'un cycle norbornane avec au moins un groupe identique fonctionnel de la série des groupes

15 carboxyle, hydroxyle et amino, et qu'on fait réagir, dans une deuxième étape, le produit de réaction obtenu avec le composant C).

2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on effectue la première étape de réaction de 160 à 250°C, et la deuxième étape de 70 à 120°C.

19 3.- Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait qu'on ajoute un catalyseur dans la deuxième étape de réaction.

4.- Liant à base d'un polyester insaturé obtenu par réaction de

25 A) un composé choisi parmi le groupe d'au moins un acide dicarboxylique ne contenant qu'une seule insaturation  $\alpha, \beta$ -oléfinique d'un acide polycarboxylique ne contenant pas de liaison multiple aliphatique polymérisable, et d'une combinaison de ceux-ci, avec

30 B) au moins un alcool polyfonctionnel, et avec

30 C) au moins un composé acrylique condensable, caractérisé par le fait qu'il contient un composé additionnel

35 D) polycyclique à base d'un cycle norbornane avec au moins un groupe identique fonctionnel de la série des groupes carboxyle, hydroxyle et amino.

5.- Liant selon la revendication 4, caractérisé par le fait que le composé polycyclique présente une double liaison carbone-carbone dans un cycle à cinq chaînons.

6.- Liant selon l'une quelconque des revendications

40 4 ou 5, caractérisé par le fait qu'il contient le composé polycyclique

en quantités d'au moins 0,5 % en poids par rapport à la résine de polyester obtenue dans la deuxième étape.

7.- Liant selon l'une quelconque des revendications 4 à caractérisé par le fait que la résine de polyester obtenue dans la première étape possède un indice d'hydroxyle compris entre 100 et 1.000, et est mise à réagir dans une deuxième étape avec un composé du groupe de l'acide acrylique et l'acide méthacrylique.

10 8.- Liant selon l'une quelconque des revendications 4 à caractérisé par le fait que la résine de polyester obtenue dans la première étape possède un indice d'hydroxyle compris entre 100 et 1.000, et est mise à réagir dans une deuxième étape avec un composé du groupe des N-alkylolacrylamides et des N-alkylolméthacrylamides ayant jusqu'à 4 atomes de carbone dans le groupe acrylique.

15 9.- Liant selon l'une quelconque des revendications 4 à caractérisé par le fait que la résine de polyester possède un indice d'acide entre 100 et 800, et qu'elle est mise à réagir dans une deuxième étape avec un composé du groupe des acrylates d'hydroxyalkyle et méthylacrylates d'hydroxyalkyle.

20 10.- Application d'un liant selon l'une quelconque des revendications à 9, dans une composition de liant.

11.- Application suivant la revendication 10, caractérisé en ce que la composition de liant est durcie au moyen d'un rayonnement ayant au moins l'énergie du rayonnement ultraviolet.

25 12.- Application suivant la revendication 11, caractérisé en ce que la composition de liant est durcie au moyen du rayonnement ultraviolet.

Bruxelles, le 17 septembre 1976.

P.Pon.de:HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT.

OFFICE KIRKPATRICK-C.T. PLUCKER.

POOR QUALITY